

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-338922

(P2001-338922A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

X 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

5 F 0 4 5

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

B 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-370667(P2000-370667)

(22)出願日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(31)優先権主張番号 特願2000-80904(P2000-80904)

(32)優先日 平成12年3月22日(2000.3.22)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 犬宮 誠治

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

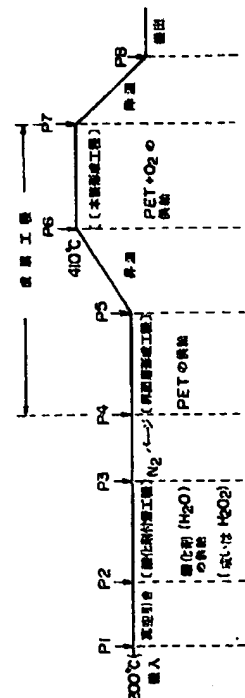
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成膜方法及び成膜装置

(57)【要約】

【課題】 低温でも膜厚の面内均一性が高い薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を提供する。

【解決手段】 被処理体Wの表面にタンタル酸化膜52を形成するに際して、まず、被処理体の表面全体に水蒸気等の酸化剤を均一に付着させる。次に、例えばPET(ペンタエトキシタンタル)ガスよりなる原料ガスを供給して上記水蒸気と反応させることにより、非常に薄い膜厚が均一なタンタル酸化膜よりなる界面層50を形成し、引き続いて原料ガスに加えて酸素を流して本来のタンタル酸化膜を界面層上に堆積させる。これにより、低温でも膜厚が薄くて面内均一性が高いタンタル酸化膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 処理室内の被処理体の表面に、原料ガスを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に予め酸化剤を付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤に対して原料ガスを流してタンタル酸化膜を堆積させる成膜工程とを有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 処理室内の被処理体の表面に、原料ガスを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記処理室内に前記被処理体を収容した状態で前記処理室内を予め酸化剤の雰囲気中に維持する工程と、原料ガスを流してタンタル酸化膜を堆積させる成膜工程とを有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 3】 前記成膜工程は、前記酸化剤と前記原料ガスとを反応させて界面層を形成する界面層形成工程と、その後、本来のタンタル酸化膜を形成するために引き続いて行なわれる本膜形成工程とよりなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜方法。

【請求項 4】 前記界面層形成工程ではキャリアガスとして不活性ガスを用い、前記本膜形成工程では  $O_2$  ガスを用いることを特徴とする請求項 3 に記載の成膜方法。

【請求項 5】 前記本膜形成工程のプロセス温度は、前記界面層形成工程のプロセス温度よりも高いことを特徴とする請求項 3 または 4 記載の成膜方法。

【請求項 6】 前記酸化剤付着工程は、前記被処理体を洗浄水で洗浄する洗浄処理により行なわれることを特徴とする請求項 1、3、4、及び 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 7】 処理室内の被処理体の表面に、原料ガスを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に予め原料ガスを付着させる原料ガス付着工程と、酸化剤を流して前記付着した原料ガスと反応させて界面層を形成する界面層形成工程と、前記付着された酸化剤に対して原料ガスを流してタンタル酸化膜を堆積させる成膜工程とを有することを特徴とする成膜方法。

【請求項 8】 前記酸化剤は、 $H_2O$  と  $H_2O_2$  と  $O_3$  と  $H_2/O_2$  混合ガスと  $O^*$  (酸素ラジカル) と  $H_2/N_2O$  と  $H_2/NO$  と  $NH_3/O_2$  と  $O_3/H_2$  などの内のいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 9】 前記酸化剤付着工程とこれに続く前記界面層形成工程とよりなる一連の工程を、複数回繰り返すようにしたことを特徴とする請求項 3 乃至 8 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 10】 前記成膜工程の後に、前記タンタル酸化膜を改質する改質工程と、この改質されたタンタル酸化膜を結晶化する結晶化工程とを連続的に行うようにしたことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 11】 前記成膜工程と前記改質工程における処理温度は実質的に同一であることを特徴とする請求項 10 記載の成膜方法。

【請求項 12】 前記結晶化工程の後に、この結晶化されたタンタル酸化膜を改質する改質工程を更に行うようにしたことを特徴とする請求項 10 または 11 記載の成膜方法。

【請求項 13】 前記改質工程に使うガス種は  $H_2/O_2$  混合ガス、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $O^*$  (ラジカル酸素)、 $H_2/N_2O$ 、 $H_2/NO$ 、 $NH_3/O_2$ 、 $O_3/H_2$  などからなるガスのうちいずれか 1 種類を使うことを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 14】 被処理体に対して所定の成膜処理を施す成膜装置において、真空引き可能になされた処理室と、前記被処理体を前記処理室内において支持する被処理体支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記処理室内へ酸化剤を供給する酸化剤供給手段とを備えたことを特徴とする成膜装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タンタル酸化膜を堆積させるための成膜方法及び成膜装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスを製造するには、半導体ウエハに成膜処理やパターンエッチング処理を繰り返して行なって所望のデバイスを製造するが、中でも成膜技術は、半導体デバイスが高密度化及び高集積化するに伴ってその仕様、すなわちデザインルールが年々厳しくなっており、例えばデバイス中のキャパシタの絶縁膜やゲート絶縁膜のように非常に薄い酸化膜などに対しては更なる薄膜化が要求され、これと同時に更に高い絶縁性が要求されている。

【0003】これらの絶縁膜としては、シリコン酸化膜やシリコンナイトライド膜等を用いることができるが、最近にあつては、より絶縁特性の良好な材料として、金属酸化膜、例えばタンタル酸化膜 ( $Ta_2O_5$ ) 等が用いられる傾向にある。この金属酸化膜は、薄くても信頼性の高い絶縁性を発揮できる。この金属酸化膜を形成するには、例えばタンタル酸化膜を形成する場合を例にとりて説明すると、成膜用の原料として、タンタルの金属アルコキシドであるペントエトキシタンタル (以下、PET とも称す) ( $Ta(OC_2H_5)_5$ ) を用い、これを気化装置で気化して半導体ウエハを例えば  $410^\circ C$  程度のプロセス温度に維持し、真空雰囲気下で CVD (Chemical Vapor Deposition) によりタンタル酸化膜 ( $Ta_2O_5$ ) を積層させている。

【0004】このタンタル酸化膜をゲート絶縁膜等に用

いる時のキャパシタ構造の一例は図10に示すようになされている。すなわち、例えばシリコン基板等よりなる半導体ウエハWの表面に、ソース2とドレイン4が形成されており、このソース2とドレイン4との間の表面に、 $\text{SiO}_2$  或いは $\text{SiON}$ または両者の混合物よりなる界面膜6を介して $\text{Ta}_2\text{O}_5$ よりなるタンタル酸化膜8をゲート絶縁膜として形成している。そして、このタンタル酸化膜8上に、ゲート電極との化学反応を防止するためのバリアメタル層である例えば $\text{TiN}$ 膜10を介して例えばA1（アルミニウム）やW（タングステン）よりなるゲート電極12を積層して、キャパシタが構成される。上記タンタル酸化膜8の下地の界面膜6は、このタンタル酸化膜8の界面準位密度を所定の範囲内に抑さえ込む必要から下層のシリコン面との整合を図るために必要不可欠な膜である。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記界面膜6上に形成されるタンタル酸化膜8の膜厚は、前述のようにデザインルールがより厳しくなったので、せいぜい100Å程度と非常に薄くなっている。このタンタル酸化膜の成膜レートは、例えば成膜温度が600℃程度の時には1500Å/min程度の高い成膜レートであるが、上述のように膜厚100Å程度のタンタル酸化膜8を精度良く堆積するためには、成膜温度を例えば410℃程度の低温に落として成膜レートを低くして、100Å程度の膜厚のタンタル酸化膜を精度良く堆積する試みが行なわれている。

【0006】しかしながら、タンタル酸化膜の成膜レートとインキュベーションタイムとの関係は図11に示すように、相反する関係にあり、例えば成膜温度を低くすると、それに対応して成膜レートは低下して膜厚コントロール性は向上するが、逆にインキュベーションタイムは増加する傾向となる。ここでインキュベーションタイムとは、成膜工程の初期において原料ガス（成膜ガス）を流してもウエハ表面に目的とする膜が何ら堆積されない期間を指す。この時の成膜状態を図12を参照して模式的に示すと、図12（A）に示すようにインキュベーション期間においてはウエハWの界面膜6の表面にアモルファス状態の $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の種14が分散した状態で形成され、そして、インキュベーション期間が過ぎると、その種14を中心として一気に膜が堆積し初めて、図12（B）に示すように、タンタル酸化膜8が形成される。この時、形成されたタンタル酸化膜8の表面には、上記存在した種14の凹凸状態が反映されるため、大きな凹凸面となってしまう。この種14の大きさは、インキュベーションタイムに略比例して大きくなるため、410℃程度の低温でタンタル酸化膜8を堆積させる場合には、一層表面の凹凸が大きくなってしまふ。このような凹凸が発生すると、タンタル酸化膜8の膜厚が厚い部分と薄い部分が発生し、例えば膜厚が厚い部分の膜厚H

1が100Å程度でも、膜厚が薄い部分の膜厚H2が30Å程度になってしまい、この結果、膜厚が薄い部分に大きな電界集中が発生して、設計値よりもはるかに大きなリーク電流が生じてしまう、といった問題があった。

【0007】また、このような問題は、上記したように、タンタル酸化膜をゲート酸化膜として用いる場合のみならず、例えばタンタル酸化膜をキャパシタ絶縁膜として用いる場合にも生じていた。この点をMIM（Metal Insulator Metal）構造のキャパシタを例にとって説明すると、図13（A）において、符号3はキャパシタの例えばルテニウム（Ru）よりなる下部電極であり、この下部電極3は例えば $\text{SiO}_2$ よりなる層間絶縁膜5上に形成され、また、下部電極3は、例えばタングステンよりなるプラグ7を介して、図示しない下層の拡散層に接続されている。この下部電極3の構造としては、例えばドーパドポリシリコン上に反応防止層として $\text{SiN}$ 膜等を堆積した構造のものもある。そして、図13（B）に示すように、このような下部電極3や層間絶縁膜5上にキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を堆積させると、前述したようなインキュベーションタイムの発生により、下部電極3であるルテニウム上での成膜時間遅れは略ゼロ分であるのに対して、層間絶縁膜である $\text{SiO}_2$ 上では最大7分程度も成膜遅れ時間が発生してしまう。このため、タンタル酸化膜8がアイランド状に成長してしまっていた。この成膜遅れ時間により、タンタル酸化膜が部分的に薄くなる場合が生じ、特に、下部電極3と層間絶縁膜5の境界部分において、薄膜化部分9が発生していた。この場合、図13（C）に示すように、この上に例えばルテニウムよりなる上部電極11を形成して、両電極3、11間に電圧を印加した場合に、上記した薄膜化部分9に電界集中が発生して電気的特性が悪化してしまう、といった問題もあった。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明のひとつの目的は、低温でも膜厚の面内均一性が高い薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法及び成膜装置を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に規定する発明は、処理室内の被処理体の表面に、原料ガスを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に予め酸化剤を付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤に対して原料ガスを流してタンタル酸化膜を堆積させる成膜工程とを有するようにしたものである。これにより、本来の成膜工程に先立って、被処理体の表面に酸化剤を付着させる酸化剤付着工程を行なうようにしたので、成膜工程で流された原料ガスが被処理体の表面に付着している酸化剤と直ちに反応し、この表面にタンタル酸化膜よりなる薄い界面層がまず均一に形成されることになる。そして、酸化剤を消費し尽く

すと、通常のタンタル酸化膜の堆積が行なわれることになる。このタンタル酸化膜は薄い均一な界面層上に堆積することになるので、従って、低温においても膜厚が均一なタンタル酸化膜を制御性良く形成することができる。

【0009】請求項2に規定する発明は、処理室内の被処理体の表面に、原料ガスを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記処理室内に前記被処理体を収容した状態で前記処理室内を予め酸化剤の雰囲気10に維持する工程と、原料ガスを流してタンタル酸化膜を堆積させる成膜工程とを有するようにしたものである。これにより、本来の成膜工程に先立って、被処理体を処理室内に収容した状態で処理室内を酸化剤の雰囲気にしたので、被処理体の表面に酸化剤が付着し、成膜工程で流された原料ガスが被処理体の表面に付着している酸化剤と直ちに反応し、この表面にタンタル酸化膜よりなる薄い界面層がまず均一に形成されることになる。そして、酸化剤を消費し尽くすと、通常のタンタル酸化膜の堆積が行なわれることになる。このタンタル酸化膜は薄い均一な界面層上に堆積することになるので、従って、低温15においても膜厚が均一なタンタル酸化膜を制御性良く形成することができる。請求項3に規定するように、前記成膜工程は、前記酸化剤と前記原料ガスとを反応させて界面層を形成する界面層形成工程と、その後、本来のタンタル酸化膜を形成するために引き続いて行なわれる本膜形成工程とよりなる。また、請求項4に規定するように、例えば前記界面層形成工程ではキャリアガスとして不活性ガスをを用い、前記本膜形成工程では $O_2$  ガスを用いる。

【0010】また、請求項5に規定するように、例えば前記本膜形成工程のプロセス温度は、前記界面層形成工程のプロセス温度よりも高くする。更に、請求項6に規定するように、例えば前記酸化剤付着工程は、前記被処理体を洗浄水で洗浄する洗浄処理により行なわれるようにしてもよい。これによれば、その分、成膜時における処理時間を短くすることが可能となる。

【0011】請求項7に規定する発明は、処理室内の被処理体の表面に、原料ガスを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に予め原料ガスを付着させる原料ガス付着工程と、酸化剤を流して前記付着した原料ガスと反応させて界面層を形成する界面層形成工程と、前記付着された酸化剤に対して原料ガスを流してタンタル酸化膜を堆積させる成膜工程とを有する。これにより、本来の成膜工程に先立って、被処理体の表面に原料ガスを付着させ、更に、この付着した原料ガスを酸化剤と反応させたので、被処理体の表面に、タンタル酸化膜よりなる薄い界面層がまず均一に形成されることになる。そして、酸化剤を消費し尽くすと、通常のタンタル酸化膜の堆積が行なわれることになる。このタンタル酸化膜は薄い均一な界面層上に堆積す

ることになるので、従って、低温においても膜厚が均一なタンタル酸化膜を制御性良く形成することができる。

【0012】また、請求項8に規定するように、例えば前記酸化剤は、 $H_2O$  と  $H_2O_2$  と  $O_3$  と  $H_2/O_2$  混合ガスと  $O^*$  (酸素ラジカル) と  $H_2/N_2O$  と  $H_2/NO$  と  $NH_3/O_2$  と  $O_3/H_2$  などの内のいずれか1つである。更に、例えば請求項9に規定するように、前記酸化剤付着工程とこれに続く前記界面層形成工程とよりなる一連の工程を、複数回繰り返して行なうようにしてもよい。更に、例えば請求項10に規定するように、前記成膜工程の後に、前記タンタル酸化膜を改質する改質工程と、この改質されたタンタル酸化膜を結晶化する結晶化工程とを連続的に行うようにしてもよい。これによれば、タンタル酸化膜を堆積させた処理室内にて、このタンタル酸化膜の改質処理と結晶化処理を連続的に行うことが可能となる。

【0013】ここで例えば請求項11に規定するように、前記成膜工程と前記改質工程における処理温度は実質的に同一としてもよい。これによれば、タンタル酸化膜の成膜工程から改質工程へ移行する際に、時間を要する昇降温操作が不要なので、その分、処理の迅速化を図ってスループットを向上させることが可能となる。更に、タンタル酸化膜の電気的特性も向上する。更に、例えば請求項12にも規定するように、前記結晶化工程の後に、この結晶化されたタンタル酸化膜を改質する改質工程を更に行うようにしてもよい。

【0014】これによれば、タンタル酸化膜を結晶化した後に、これを再度、改質するようにしたので、結晶化工程で脱離したタンタル酸化膜中の不純物が結合していたボンドを酸素で結合させることにより電気特性が向上する、という利点を有する。この場合、例えば請求項13に規定するように、前記改質工程に使うガス種は  $H_2/O_2$  混合ガス、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $O^*$  (ラジカル酸素)、 $H_2/N_2O$ 、 $H_2/NO$ 、 $NH_3/O_2$ 、 $O_3/H_2$  などからなるガスのうちいずれか1種類を使う。請求項14に規定する発明は、前記方法発明を実施するための装置発明であり、被処理体に対して所定の成膜処理を施す成膜装置において、真空引き可能になされた処理室と、前記被処理体を前記処理室内において支持する被処理体支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理室内へ原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記処理室内へ酸化剤を供給する酸化剤供給手段とを備えるように構成したものである。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る成膜方法及び成膜装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明方法を実施する成膜装置の一例を示す構成図、図2は本発明方法の流れを示すタイムチャート、図3は本発明方法における成膜状態を示す模式図である。

【0016】図1に示すように、20は有天井の円筒体

状の石英製の処理容器、すなわち処理室であり、この処理室としての処理容器20の下端部は開放されて開口部22が形成され、この外周には、接合用のフランジ部24が設けられる。この処理容器20は、内側に加熱手段として加熱ヒータ26を配設した円筒体状の断熱材28により被われており、加熱炉を形成している。処理容器20の下部側壁には、原料ガスを導入するための原料ガス導入ノズル（原料ガス供給手段）30と、酸化剤及び改質用ガスを導入するための酸化剤導入ノズル（酸化剤供給手段）32と、酸素導入ノズル34と、N<sub>2</sub>及びA<sub>r</sub>ガス導入ノズル35とがそれぞれ貫通させて設けられると共に、これらの各ノズル30、32、34、35は処理容器20の側壁に沿って天井部まで延在されており、天井部より各ガスをそれぞれ流量制御しつつ噴出するようにになっている。本発明方法の第1実施例では、原料ガス（成膜ガス）としてPET（ペンタエトキシタンタル：Ta（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>5</sub>）を用い、酸化剤としてはH<sub>2</sub>O（水蒸気）を用いる。更に、処理容器20の下部側壁には、処理容器20内の雰囲気気を排出するための比較的大口径の排気口36が形成されており、この排気口36には、排気ポンプを介した図示しない排気系が接続される。

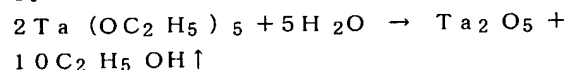
【0017】この処理容器20のフランジ部24の最外周は、例えばステンレス製のベースプレート38により支持されて、処理容器20の全体を保持している。そして、この処理容器20の下端部の開口部22は、例えばポートエレベータのごとき昇降機構40により昇降可能になされた石英製のキャップ部42により開閉可能になされている。このキャップ部42上に、半導体ウエハWを所定のピッチで多段に載置した石英製の被処理体支持手段としてウエハポート44が保温筒46を介して載置されており、キャップ部42の昇降によって処理容器20内に対してロード或いはアンロードできるようになっている。

【0018】次に、以上のように構成された成膜装置を用いて行なわれる本発明方法の第1実施例について図2及び図3も参照して説明する。まず、昇降機構40を降下させたアンロード状態において、ウエハポート44に未処理の半導体ウエハWを多段に載置し、昇降機構40を上昇駆動させる。尚、これらの半導体ウエハWには、前工程にて、図10に示すような界面膜6が形成されている。上昇駆動により、キャップ部42は次第に上昇して多数枚、例えば8インチウエハを50～100枚程度を多段に載置したウエハポート44は処理容器20の下端開口部22より内部へ搬入してロードされ、最終的にこの開口部22はキャップ部42により閉じられて、処理容器20内を密閉することになる（図2中の点P1）。

【0019】そして、半導体ウエハWを200℃程度に維持しつつ処理容器20内を真空引きし、所定の圧力、

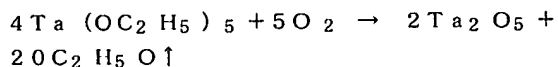
例えば133Pa（1Torr）程度に維持する（点P2）。このように、処理容器20内を所定の圧力まで真空引きしたならば、次に、本発明の特徴とする酸化剤付着工程へ移行する。ここでは、まず、酸化剤として所定量、例えば100sccm程度の水蒸気を酸化剤導入ノズル32から供給し、上記200℃のプロセス温度及び上記133Paのプロセス圧力を維持する。この水蒸気は、例えばH<sub>2</sub>ガスを図示しない燃焼室内でO<sub>2</sub>ガスにより燃焼させることによって発生させる。この水蒸気の供給により、図3（A）に示すように各半導体ウエハWの界面膜6の表面に非常に細かな水蒸気滴48が一面に略均一に付着することになる（点P3）。このような酸化剤付着工程は、点P3まで例えば10秒～30分間位の間、好ましくは30秒～20分間位の間、行なう。この場合、水蒸気の脱離温度は300℃程度にピーク値があるので、付着した水蒸気がウエハ表面から脱離しないようにプロセス温度は上述のように300℃よりもかなり低くて、しかも本膜形成温度までそれ程昇温時間を要しない温度、例えば200℃程度とする。

【0020】このように、酸化剤付着工程が終了したならば、水蒸気の供給を停止して、代わりにN<sub>2</sub>ガスを処理容器20内に供給し、或いはN<sub>2</sub>ガスの供給と排気を繰り返し行なうことにより、気相中に残存する水蒸気を処理容器20の外へ排出させる。このようにしてN<sub>2</sub>パージが終了したならば（点P4）、次に、界面層形成工程へ移行する。この界面層形成工程では、不活性ガスとして例えばN<sub>2</sub>ガスをキャリアガスとして用いてPETガスを点P5まで所定量供給する。このとき、ウエハWの表面には前述したように水蒸気滴48が付着しているので、供給されたPETガスはこの水蒸気滴48と接触し、200℃程度の低温でも活性化されて分解が容易になされ、図3（B）に示すように数原子程度の厚さ（略5Å）のタンタル酸化膜（Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）よりなる界面層50が形成される。この時の反応式は以下のように表され、反応によりアルコール（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH）が発生する。



【0021】この時のプロセス条件は、PETの流量が0.05ml/min程度、N<sub>2</sub>ガスの流量が1000sccm程度であり、プロセス圧力は0.133Pa（0.001Torr）～13300Pa（100Torr）程度の範囲内である。この処理を例えば10秒～30分間位の間、好ましくは30秒～20分間位の間、行なうことにより、水蒸気滴48が略消費尽くされて厚さが5Å程度の界面層50が形成される。このように、界面層形成工程が終了したならば（点P5）、成膜レート上げるためにウエハ温度を例えば410℃程度まで昇温し（点P6）、次に、本膜形成工程へ移行する。この本膜形成工程では、PETガスとO<sub>2</sub>ガスを供給し

て高い成膜レートで、図3 (C) に示すようにタンタル酸化膜52を形成する。この時の反応式は、以下のよう



【0022】また、この時のプロセス条件は、PETの流量が0.05~0.5ml/min程度の範囲内、O<sub>2</sub>ガスの流量が1000sccm程度であり、プロセス圧力は1.33Pa(0.01Torr)~665Pa(5Torr)の範囲内で、例えば40Pa(0.3Torr)程度である。この本膜形成工程を点P7まで、例えば600秒程度行なって、トータルで100Å程度の厚さのタンタル酸化膜52を堆積させる。このようにして、本膜形成工程が終了したならば(点P7)、ウエハWを所定のハンドリング温度まで降温させ(点P8)、処理容器20内からウエハWをアンロードして排出させることになる。以上のように、本膜形成工程の前工程である界面層形成工程において薄く均一にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜よりなる界面層50が形成されているので、このタンタル酸化膜52は、厚さが偏ることなく均一にウエハ表面に堆積することになり、また、プロセス温度もそれ程高くないことから成膜レートもそれ程大きくなく、従って、100Å程度の非常に薄いタンタル酸化膜52を、制御よく、しかも、表面に凹凸を生ぜしめることなく厚みを均一に堆積させることが可能となる。ここで上記第1実施例では点P2~点P3間の酸化剤付着工程、点P3~点P4間のN<sub>2</sub>パージ工程及び点P4~点P5間の界面層形成工程をそれぞれ1回だけ行なうようにしているが、これに限定されず、界面層50の形成を確実にするために、点P2~点P5に至る一連の連続工程をこの順序で複数回、例えばP2~P5、P2~P5、P2~P5、P2~P5という具合に5回程度連続的に繰り返し行って、その後、点P5~点P6の昇温工程へ移行するようにしてもよい。尚、図示しないがP5からP2へ戻るとき炉内のN<sub>2</sub>パージ及び/または真空引きを行ってもよい。

【0023】また、上記第1実施例における各ガスの流量、プロセス温度、プロセス圧力等は単に一例を示したに過ぎず、これらに限定されないのは勿論である。また、上記第1実施例では、酸化剤付着工程において、酸化剤として水蒸気(H<sub>2</sub>O)を用いたが、これに限定されず、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、オゾン(O<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合ガス、O\* (酸素ラジカル)、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>/NO、NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>などの内のいずれか1つを用いるようにしてもよい。酸化剤として過酸化水素水を用いた場合には、過酸化水素水の微細な液滴が図3(A)中に水蒸気滴48に示すように均一にウエハ表面に付着して、この付着した過酸化水素水の液滴とPETが反応して膜厚が均一な薄い界面層50

(図3(B))を形成することになる。また、酸化剤と

してオゾンを用いる場合には、図4に示す第2実施例のタイムチャートのように点P2と点P3との間で表される酸化剤付着工程において、処理容器20内に半導体ウエハWを収容した状態で処理容器20内にオゾンを流してオゾン雰囲気にする。尚、図4に示すタイムチャートは、点P2~点P3間においてH<sub>2</sub>Oに代えてオゾンを用いた点を除いて図2に示すタイムチャートと同じである。これにより、ウエハWの表面にはオゾンが分子レベルで略均一に付着した状態となる。この後、N<sub>2</sub>パージにより残留オゾンを排除し(点P3)、更にPETガスを供給することにより、PETガスとオゾンとが反応して薄い膜厚が均一なTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の界面層50(図3(B))が形成できるので、先に説明した第1実施例と同様な作用効果を発揮することができる。また、ここでも点P2~点P5の間の一連の工程を、複数回連続的に繰り返し行なうようにしてもよいのは、先の第1実施例の場合と同じである。

【0024】また、図2に示す第1実施例では、点P2と点P3との間に示される酸化剤付着工程で水蒸気をウエハ表面に付着させるようにしたが、これに限定されず、図5に示す第3実施例のようにしてもよい。すなわち、この第3実施例では、半導体ウエハWに洗浄水で予め洗浄処理を行なうことによって、先の酸化剤付着工程を行なう。この洗浄処理によってウエハ表面には一面に洗浄水が付着しており、これを乾燥させることなく濡れた状態で処理容器20内に搬入し、ロードすればよい。これによれば、ウエハ表面にすでに水分が付着しているので、処理容器20内の真空引きが完了した点P2から直ちに界面層形成工程へ移行して(点P4)、PETを供給すればよい。このように、ウエハを処理容器20内へ導入する前に行なわれる洗浄水による洗浄処理に対して酸化剤付着工程の役割を持たせることにより、図2において点P2~点P4までの間の時間を省略することができるので、その分、スループットを向上させることが可能となる。

【0025】更に、図2に示す第1実施例では、酸化剤付着工程で酸化剤、例えばH<sub>2</sub>Oを供給し、界面層形成工程でPETガスを供給するようにしたが、これに限定されず、図6に示す第4実施例のように、両ガスの供給順序を逆にしてもよい。すなわち、図6中に示す点P2と点P3との間で処理容器20内に原料ガスであるPETガスを供給することにより原料ガス付着工程を行ない、更に、点P4と点P5との間で酸化剤、例えば水蒸気(H<sub>2</sub>O)を供給することにより界面層形成工程を行なえばよい。尚、図6に示すタイムチャートは、上記供給ガスの順序を変えた点以外は、図2に示すタイムチャートと同じである。

【0026】この第4実施例では、点P2~点P3間でPETガスを流すことによりウエハ表面の全面にPETガスが略均一に付着することになり、この付着したPET

10

20

30

40

50

Tガスを点P4—点P5間で流す酸化剤により酸化することにより、膜厚が均一な薄い界面層を形成することができ、従って、この場合にも、100Å程度の非常に薄いタンタル酸化膜52を、制御よく、しかも、表面に凹凸を生ぜしめることなく膜厚を均一に堆積させることが可能となる。また、ここでも点P2—点P5の間の一連の工程を、複数回連続的に繰り返し行なうようにしてもよいのは、先の第1実施例の場合と同じである。

【0027】また、以上の各実施例では、本膜形成工程の温度、すなわち410℃は、酸化剤付着工程（原料ガス付着工程も含む）や界面層形成工程の温度、すなわち200℃よりも高く設定しているが、これに限定されず、酸化剤付着工程（原料ガス付着工程も含む）や界面層形成工程の温度も、本膜形成工程の温度と同じ温度、例えば410℃に設定して行なうようにしてもよい。これによれば、途中の点P5—点P6で表される昇温操作を省くことが可能となる。更に、本実施例では、界面層形成工程において、PETガスと共にキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスをを用いたが、他の不活性ガス、例えばHe、Ne、Arガスをを用いてもよいし、更には不活性ガスではなく、O<sub>2</sub>ガスをを用いることによって本膜形成工程と同じガス種を用いるようにしてもよい。また更に、原料ガスとしてはPETガスに限定されず、タンタルを含んだ他の原料ガスをを用いてもよい。

【0028】また、上記実施例では、タンタル酸化膜を堆積するための工程に焦点を絞って説明したが、この成膜工程に引き続いて、同一の処理室内にてタンタル酸化膜の改質工程と、結晶化工程とを連続的に行うようにしてもよい。図7は、このような本発明方法の第5実施例を示すタイムチャートである。図7において、点P1～点P7は、図2に示す第1実施例の各工程と同じ工程を示しているが、これに代えて図4に示す第2実施例、図5に示す第3実施例、或いは図6に示す第4実施例の点P1～点P7の各工程を用いるようにしてもよい。

【0029】まず、前述したようにしてタンタル酸化膜の成膜工程が終了したならば（点P7）、PET等の供給を停止して、N<sub>2</sub>パージ工程へ移行して代わりにN<sub>2</sub>ガスを処理容器20内に供給し、気相中に残存するPET等の原料ガスを処理容器20外へ排出させる。この時、処理容器20内の温度は、成膜工程の最終の工程、例えば本膜形成工程と実質的に同一温度、すなわち410℃に維持する。このようにして、N<sub>2</sub>パージが終了したならば（点P9）、次に、改質工程へ移行する。この改質工程では、改質ガスとしてオゾン（O<sub>3</sub>）、酸素ラジカル（O\*）、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合ガス、O\*（酸素ラジカル）、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>/NO、NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>などの内のいずれか1種類を使うことができる。この改質処理時のプロセス温度は、酸化タンタル膜の非晶質状態（アモルファス状態）を維持するようにこの結晶化温度以下の温度、例えば先の本膜形成工程と同

じ温度、410℃で行う。尚、この改質温度は、300～500℃の範囲内であれば上記410℃に限定されない。このようにして、所定の時間、例えば3分程度に亘って改質処理を行うことにより、タンタル酸化膜中に含まれるC—C結合や hidrocarbon等を上記オゾンや酸素ラジカル等によって切断してこれを脱離させる。

【0030】このようにして、改質工程が終了したならば（点P10）、次に、N<sub>2</sub>パージ工程へ移行し、N<sub>2</sub>ガスを処理容器20内へ供給して、気相中に残存するオゾン等の改質ガスを処理容器20外へ排出させる。このようにして、N<sub>2</sub>パージ工程が終了したならば（点P11）、このウエハ温度を昇温してタンタル酸化膜の結晶化温度以上の温度、例えば700℃程度まで昇温し（点P12）、この温度状態で結晶化工程へ移行する。尚、この結晶化温度は500～750℃の範囲内であれば、特に上記700℃に限定されない。この結晶化工程におけるプロセスガスとしては、N<sub>2</sub>ガスやArガスを処理容器20内へ流量制御しつつ供給する。このように、所定の時間、例えば3分程度に亘って結晶化処理を行うことにより、アモルファス状態であったタンタル酸化膜を結晶化させる。

【0031】このようにして結晶化工程が終了したならば（点P13）、N<sub>2</sub>ガスやArガスの供給を停止し、そしてN<sub>2</sub>ガスを供給しつつウエハWを所定のハンドリング温度、例えば200℃程度まで降温させる（点P14）。そして、処理容器20内の常圧復帰が完了したならば、ウエハWを処理容器20内から搬出することになる。このように、タンタル酸化膜の成膜工程に引き続いて、同一処理容器内にて改質工程と結晶化工程とを連続的に行うことにより、処理の迅速化を図ることができ、スループットを大幅に向上させることが可能となる。また、上記第5実施例では、点P13にて示す結晶化工程が終了した後は、そのまま降温させてウエハを搬出したが、これに限定されず、この結晶化工程の後に、再度、タンタル酸化膜の改質処理を行うようにしてもよい。

【0032】図8はこのような本発明方法の第6実施例を示すタイムチャートである。この第6実施例では、図示するように、結晶化工程が終了したならば（点P13）、ハンドリング温度までウエハ温度を低下させず、これよりも高い改質温度、例えば410℃まで低下させる（点P15）。そして、この温度状態を維持して所定の時間、例えば3分程度、第2の改質処理を行う。この時の改質ガスは、先の改質処理と同じであり、例えばオゾンまたは酸素ラジカル、或いは酸素、水素によるラジカルを用いる。尚、この時の改質温度は300～500℃の範囲内であればよく、上記した410℃に限定されない。このようにして、第2の改質工程が終了したならば（点P16）、オゾン等の供給を停止すると共に、代わりにN<sub>2</sub>ガスを供給し、ウエハWを所定のハンドリング温度、例えば200℃程度まで降温させる（点P1

7)。そして、処理容器20内の常圧復帰が完了したならば、ウエハWを処理容器20内から搬出することになる。

【0033】このように、タンタル酸化膜の結晶化後に第2の改質処理を行うことにより、結晶化工程で脱離したタンタル酸化膜中の不純物が結合していたボンドを酸素で結合させ、これにより電気特性が向上する、という利点を有する。尚、以上の各実施例では、ウエハを処理容器内へ搬入、搬出する時の処理容器温度を200℃に設定したが、この温度は、200～350℃の範囲内であればよく、上記200℃に限定されない。

【0034】また、上記実施例では、半導体ウエハの表面にタンタル酸化膜を堆積させる場合を例にとりて説明したが、具体的には、図9にも示すように、例えばMIM構造のキャパシタのキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を堆積させる場合にも本発明方法を適用することができる。すなわち、図9(A)に示すようにSiO<sub>2</sub>等よりなる層間絶縁膜5上に形成された例えばルテニウムよりなる下部電極3に対して、図9(B)に示すようにキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を形成する際に、前述したような同じ温度、圧力等のプロセス条件で本発明方法(酸化剤付着工程及び成膜工程(界面層形成工程+本膜形成工程))を用いる。これにより、インキュベーションタイム、すなわち成膜遅れ時間が解消されるので、下部電極3上と層間絶縁膜5上に同等の厚さのタンタル酸化膜8を堆積させることができる。すなわち、下地膜(層)の種類に関係なく、同じ厚さの均一なタンタル酸化膜8を堆積させることができる。従って、図9(C)に示すように、この上層に上部電極11を堆積して両電極3、11間に電圧を印加しても、先に図13において説明した場合と異なって薄膜化部分9

(図13参照)が発生していないので、その電気的特性を高く維持することが可能となる。さらに、本願の様に同一処理装置内で連続的にタンタル酸化膜成膜後、更に膜の改質、結晶化を行うことによりスループットが高まるとともにタンタル酸化膜の電気特性をさらに高めることが可能となる。尚、このキャパシタはMIM構造であるが、これに限定されず、例えばMIS(Metal Insulator Semiconductor)構造のキャパシタにも適用することができる。

【0035】尚、ここでは、単管構造で、一度に多数枚の半導体ウエハに対して処理を行なうことができる、パッチ式の成膜装置を例にとりて説明したが、これに限定されず、2重管構造のパッチ式の成膜装置や半導体ウエハを1枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式の成膜装置にも本発明を適用できるのは勿論である。更に、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも本発明を適用できるのは勿論である。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法

及び成膜装置の一例によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。本発明によれば、本来の成膜工程に先立って、被処理体の表面に非常に薄い膜厚が均一なタンタル酸化膜よりなる界面層を形成することができるので、本来の成膜工程におけるタンタル酸化膜は薄い均一な界面層上に堆積することになるので、従って、低温においても膜厚が均一なタンタル酸化膜を制御性良く形成することができる。また、本発明によれば、タンタル酸化膜を堆積させた処理室内にて、このタンタル酸化膜の改質処理と結晶化処理を連続的に行うことができる。更に、この時、成膜工程と改質工程の温度を実質的に同一にすれば、タンタル酸化膜の成膜工程から改質工程へ移行する際に、時間を要する昇降温操作が不要であるばかりか成膜、改質、結晶化を同一処理装置で行えるので、タンタル酸化膜の電気特性及び処理のスループットを大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施する成膜装置の一例を示す構成図である。

【図2】本発明方法の第1実施例を示すタイムチャートである。

【図3】本発明方法における成膜状態を示す模式図である。

【図4】本発明方法の第2実施例を示すタイムチャートである。

【図5】本発明方法の第3実施例を示すタイムチャートである。

【図6】本発明方法の第4実施例を示すタイムチャートである。

【図7】本発明方法の第5実施例を示すタイムチャートである。

【図8】本発明方法の第6実施例を示すタイムチャートである。

【図9】MIM構造のキャパシタのキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜を堆積させる場合について説明するための図である。

【図10】タンタル酸化膜をゲート絶縁膜等に用いた時のキャパシタ構造の一例を示す断面図である。

【図11】タンタル酸化膜の成膜レートとインキュベーション時間との関係を示すグラフである。

【図12】インキュベーション期間の時の成膜状態を示す模式図である。

【図13】MIM(Metal Insulator Metal)構造のキャパシタの絶縁膜について説明するための図である。

【符号の説明】

2 ソース

4 ドレイン

8 タンタル酸化膜

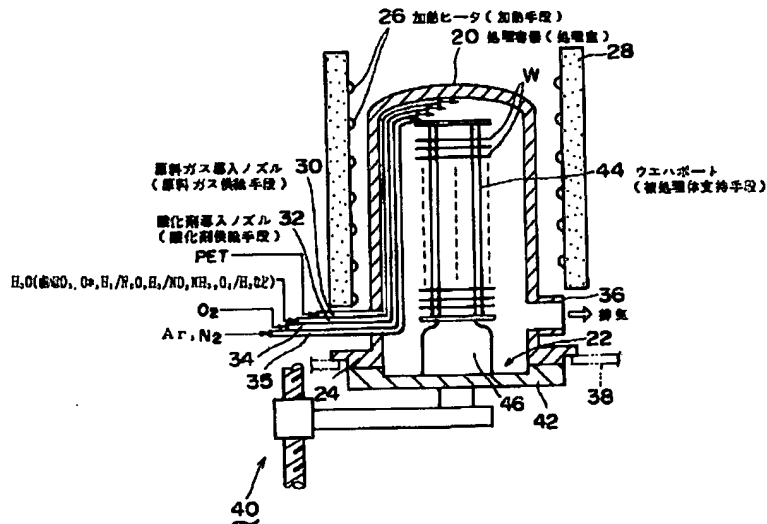
10 TiN膜



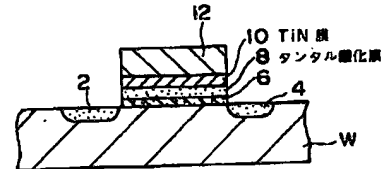
- 1 2 ゲート電極  
 2 0 処理容器 (処理室)  
 2 6 加熱ヒータ (加熱手段)  
 3 0 原料ガス導入ノズル (原料ガス供給手段)  
 3 2 酸化剤導入ノズル (酸化剤供給手段)  
 3 4 酸素導入ノズル

- 4 4 ウエハボート (被処理体支持手段)  
 4 8 水蒸気滴  
 5 0 界面層  
 5 2 タンタル酸化膜  
 W 半導体ウエハ (被処理体)

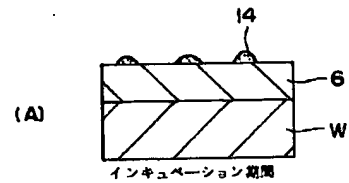
【図1】



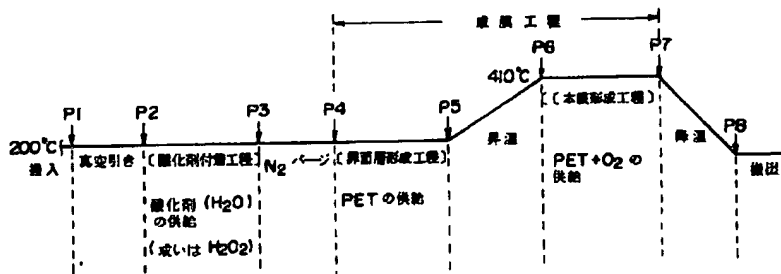
【図10】



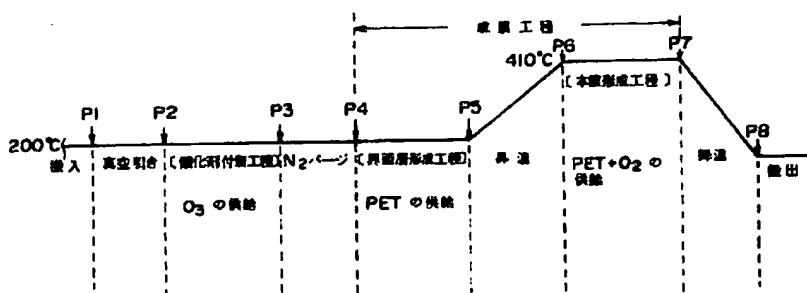
【図12】



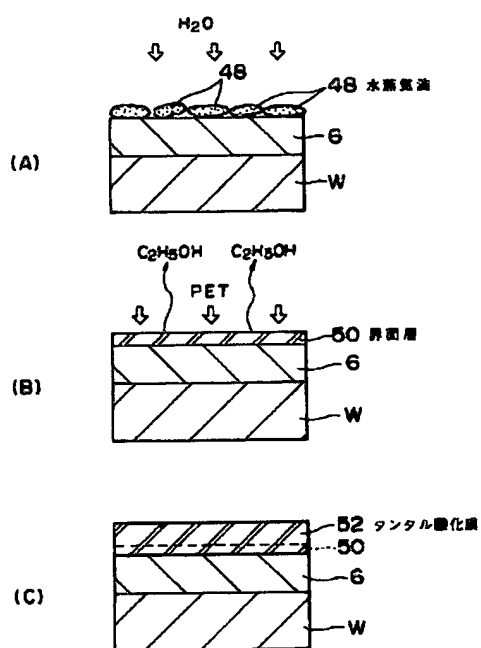
【図2】



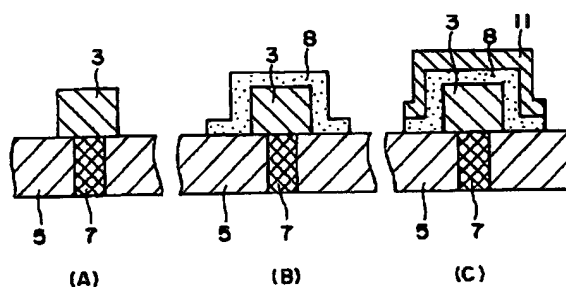
【図4】



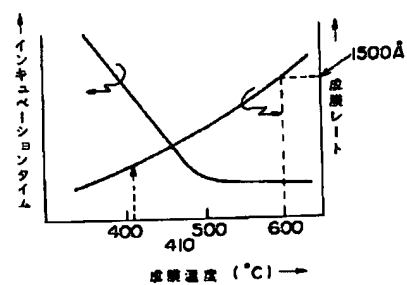
【図3】



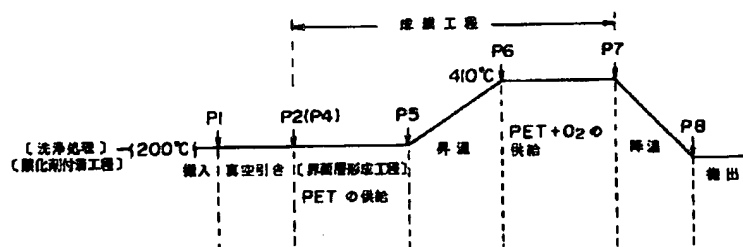
【図9】



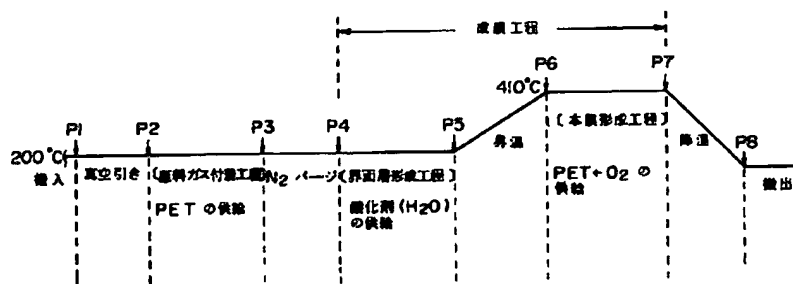
【図11】



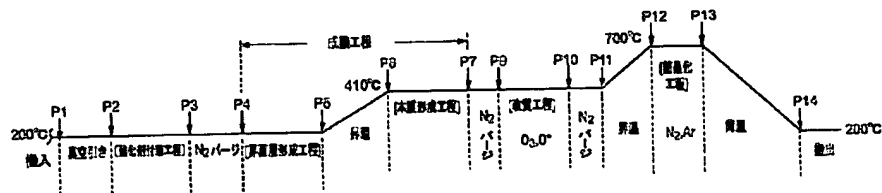
【図5】



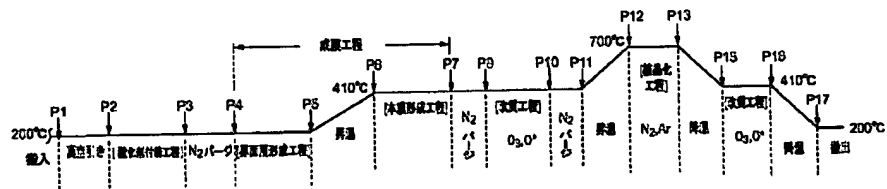
【図6】



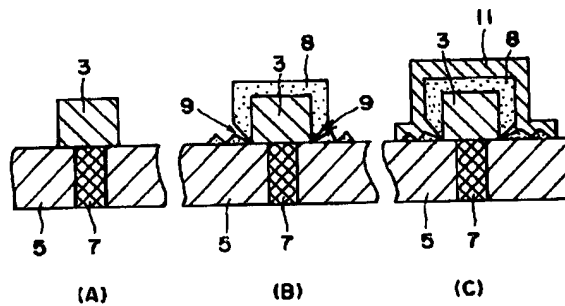
【図7】



【図8】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 網島 祥隆  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 長谷部 一秀  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 大畑 友一朗  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 崔 東均  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 菅原 卓也  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA01 AA11 AA13 AA14 AA17  
BA17 BA42 CA04 CA12 DA02  
5F045 AA20 AB31 AC07 AC11 AC15  
AC16 AD06 AD08 AE17 AE19  
AE21 AE23 AE25 BB02 BB07  
DP19 DQ05 EB13 EE12 EF02  
EF08 EK06 HA01 HA22  
5F058 BA20 BC03 BE10 BF04 BF27  
BF29 BH02